

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



(51) 国際特許分類6 C08J 3/24, C08L 23/16	A1	(11) 国際公開番号 WO99/20681 (43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="129 367 844 1060">(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04761 (22) 国際出願日 1998年10月21日 (21.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/289774 1997年10月22日 (22.10.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) 共和レザー株式会社 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.)(JP/JP) 〒430-0822 静岡県浜松市東町1876番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 真弓順次(MAYUMI, Junji)[JP/JP] 小津孝弘(OZU, Takahiro)[JP/JP] 今野哲郎(KONNO, Tetsuo)[JP/JP] 柴藤啓介(SHIBATOU, Keisuke)[JP/JP]</td><td data-bbox="844 367 1576 1060">(11) 国際公開番号 WO99/20681 (43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99) (21) 国際出願番号 PCT/JP98/04761 (22) 国際出願日 1998年10月21日 (21.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/289774 1997年10月22日 (22.10.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) 共和レザー株式会社 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.)(JP/JP) 〒430-0822 静岡県浜松市東町1876番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 真弓順次(MAYUMI, Junji)[JP/JP] 小津孝弘(OZU, Takahiro)[JP/JP] 今野哲郎(KONNO, Tetsuo)[JP/JP] 柴藤啓介(SHIBATOU, Keisuke)[JP/JP] (74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04761 (22) 国際出願日 1998年10月21日 (21.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/289774 1997年10月22日 (22.10.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) 共和レザー株式会社 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.)(JP/JP) 〒430-0822 静岡県浜松市東町1876番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 真弓順次(MAYUMI, Junji)[JP/JP] 小津孝弘(OZU, Takahiro)[JP/JP] 今野哲郎(KONNO, Tetsuo)[JP/JP] 柴藤啓介(SHIBATOU, Keisuke)[JP/JP]	(11) 国際公開番号 WO99/20681 (43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99) (21) 国際出願番号 PCT/JP98/04761 (22) 国際出願日 1998年10月21日 (21.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/289774 1997年10月22日 (22.10.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) 共和レザー株式会社 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.)(JP/JP) 〒430-0822 静岡県浜松市東町1876番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 真弓順次(MAYUMI, Junji)[JP/JP] 小津孝弘(OZU, Takahiro)[JP/JP] 今野哲郎(KONNO, Tetsuo)[JP/JP] 柴藤啓介(SHIBATOU, Keisuke)[JP/JP] (74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04761 (22) 国際出願日 1998年10月21日 (21.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/289774 1997年10月22日 (22.10.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) 共和レザー株式会社 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.)(JP/JP) 〒430-0822 静岡県浜松市東町1876番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 真弓順次(MAYUMI, Junji)[JP/JP] 小津孝弘(OZU, Takahiro)[JP/JP] 今野哲郎(KONNO, Tetsuo)[JP/JP] 柴藤啓介(SHIBATOU, Keisuke)[JP/JP]	(11) 国際公開番号 WO99/20681 (43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99) (21) 国際出願番号 PCT/JP98/04761 (22) 国際出願日 1998年10月21日 (21.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/289774 1997年10月22日 (22.10.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) 共和レザー株式会社 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.)(JP/JP) 〒430-0822 静岡県浜松市東町1876番地 Shizuoka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 真弓順次(MAYUMI, Junji)[JP/JP] 小津孝弘(OZU, Takahiro)[JP/JP] 今野哲郎(KONNO, Tetsuo)[JP/JP] 柴藤啓介(SHIBATOU, Keisuke)[JP/JP] (74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER (54) 発明の名称 熱可塑性エラストマー (57) Abstract A thermoplastic polyolefin elastomer excellent not only in suitability for sheet forming and thermoforming, brittle resistance at low temperatures, etc. but in oil resistance. The thermoplastic elastomer comprises a cross-linked material obtained by dynamically heating in the presence of an organic peroxide a composition which comprises 10 to 80 wt.% of a crystalline propylene polymer resin (A), 50 to 10 wt.% of a copolymer (B) of ethylene with a vinyl monomer containing a polar group, and 50 to 10 wt.% of a copolymer rubber (C) consisting of 5 to 100 wt.% of a propylene/α-olefin copolymer rubber (C1) having a propylene content of 65 to 90 wt.% and 95 to 0 wt.% of an olefin copolymer rubber (C2) having a propylene content of 15 to 60 wt.% (provided that the sum of components (A), (B), and (C) is 100 wt.%) and which optionally contains a softener for rubbers (D) in an amount of 50 to 400 parts by weight per 100 parts by weight of the component (C).				

(57)要約

シート成形性、熱成形性、耐低温脆性等に優れると共に、耐油性に優れたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを提供する。

結晶性プロピレン系重合体樹脂 (A) 10～80重量%、エチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体 (B) 50～10重量%、および、プロピレン含量が65～90重量%のプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) 5～100重量%とプロピレン含量が15～60重量%のオレフィン系共重合体ゴム (C2) 95～0重量%からなる共重合体ゴム (C) 50～10重量% (但し、(A)、(B) および (C) 成分の総和は100重量%とする。)、さらに、必要に応じて、ゴム用軟化剤 (D) を前記 (C) 成分100重量部に対して50～400重量部含有する組成物を有機過酸化物の存在下に動的に熱処理した架橋物からなる熱可塑性エラストマー。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア

LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レント
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン

SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ニュー・スラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

熱可塑性エラストマー

技 術 分 野

本発明は、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーに関し、更に詳しくは、シート成形性、熱成形性、耐低温脆性等に優れると共に、耐油性に優れたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーに関するものである。

背 景 技 術

従来、インストルメントパネル、ドアトリム等自動車内装部品の表皮には、ポリ塩化ビニルを主材とするシートが用いられてきたが、自動車部品の軽量化、およびリサイクル性や易焼却性等の環境問題の要求から、近年、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが注目され、実用に供され始めている。

しかしながら、一般的な従来のポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは鉱物油、油脂類等を吸収しやすく、例えば自動車内装部品として使用する場合、耐油性が十分ではないと考えられる。

一方、結晶性プロピレン系重合体樹脂とオレフィン系共重合体ゴム、さらに、必要に応じてゴム用軟化剤とからなる組成物を有機過酸化物の存在下に動的に熱処理した架橋物からなる従来のポリオレフィン系熱可塑性エラストマーに代えて、結晶性プロピレン系重合体樹脂と、エチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合体とからなる組成物を同様に熱処理して架橋物としたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが、耐油性を改良された材料として提案されている（特開平 7-149964 号公報参照）。

しかし、このポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは、本発明者等の検討によると、耐油性は改良されるものの、従来のポリオレフィン系熱可塑性エラスト

マーが有するシート成形性、熱成形性、および耐低温脆性を犠牲にするものであった。

発明の開示

本発明は、前述の先行技術に鑑み、従来のポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの有する優れた特性であるシート成形性、熱成形性、耐低温脆性を維持しつつ、耐油性の改良されたポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを提供することを目的とする。

上記目的を達成する本発明の熱可塑性エラストマーは、結晶性プロピレン系重合体樹脂 (A) 10～80重量%、エチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体 (B) 50～10重量%、および、プロピレン含量が65～90重量%のプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) 5～100重量%とプロピレン含量が15～60重量%のオレフィン系共重合体ゴム (C2) 95～0重量%とからなる共重合体ゴム (C) 50～10重量% (但し、(A)、(B) および (C) 成分の総和は100重量%とする。)、さらに、必要に応じて、ゴム用軟化剤 (D) を上記 (C) 成分100重量部に対して50～400重量部含有する組成物を有機過酸化物の存在下に動的に熱処理した架橋物からなることを特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、(A) 成分の結晶性プロピレン系重合体樹脂としては、具体的に、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン90重量%以上とエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィン10重量%以下とのプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン単独重合ブロック50～95重量%とプロピレン・ α -オレフィン共重合ブロック5～50重量%からなり、プロピレン70重量%以上と他の α -オレフィン30重量%以下とのプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体等を挙げることができる。

これら結晶性のプロピレン系重合体樹脂の結晶化度は、耐油性の面からX線回折法で35%以上、さらには40~80%であるものが好ましい。

また、メルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238に準拠した230℃、2.16kg荷重で0.01~100g/10分、さらには0.1~80g/10分、特に0.1~20g/10分のものが好ましい。

なお、本発明における(A)成分としては、前記結晶性プロピレン系重合体樹脂の2種以上を用いてもよい。

また、本発明において、(B)成分のエチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体における極性基含有ビニル単量体の極性基としては、具体的に、例えば、カルボニル基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、エステル基、水酸基、ニトリル基、アミド基、アミノ基、イミノ基、イミド基等が挙げられるが、中でも、エチレンとの共重合性からエステル基が好ましい。

特に好ましい極性基含有ビニル単量体としては、具体的には、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル(ここで、エステルは、炭素数1~12のアルコールエステルである。)が挙げられ、共重合体としては、具体的に、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸-2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・メタクリル酸-2-エチルヘキシル共重合体等が挙げられる。なお、これら共重合体は、少量のプロピレン等の他の α -オレフィンや2種以上の極性基含有ビニル単量体等を共重合体成分として含有していてもよい。

これらエチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体における極性基含有ビニル単量体単位の含有量は、15~60重量%、さらには15~50重量%、特

に15～35重量%であるのが好ましい。少な過ぎると、熱可塑性エラストマーとしての耐油性の改良効果が十分とならず、多過ぎると、耐低温脆性や機械的強度が損なわれることとなる。

また、これら共重合体の密度は、 $0.90 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、特に $0.92 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ を示すものが好ましく、メルトフローレート (MFR) はASTM D1238に準拠した190℃、2.16 kg荷重で0.1～100 g/10分、特に0.2～50 g/10分のものが好ましい。

なお、本発明における (B) 成分としては、前記エチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体の2種以上を用いてもよい。

また、本発明において、(C) 成分として用いられる共重合体ゴムは、プロピレン含量65～90重量%のプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) を5～100重量%含有するオレフィン系共重合体ゴムである。

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) は、プロピレン含量が高いので、前述の (A) 成分である結晶性プロピレン系重合体樹脂との親和性が高く、熱成形における均一延展性、シボ保持性を向上させることができる。

このプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) としては、具体的には、プロピレンを主成分とし、これとエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1等のプロピレン以外の他の α -オレフィンとの共重合体ゴムを挙げることができる。これらの中では、プロピレン・エチレン共重合体ゴムが好適である。

該プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) 中のプロピレン含量は65～90重量%であり、好ましくは66～86重量%である。プロピレン含量が少な過ぎると熱成形時における均一延展性、およびシボ形状保持性が十分でなく、一方、多過ぎるとゴムの性質が失われる。

また、ASTM D1646に準拠したムーニー粘度 ML_{1+1} (100℃) は好ましくは10～200であり、より好ましくは20～150である。

また、プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) の (C) 成分中の配合量は5~100重量%であり、好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは10~70重量%である。少な過ぎると熱成形時における均一延展性、およびシボ形状保持性の改良効果が十分でない。

本発明においては、上記必須ゴム成分 (C1) の外にプロピレン含量が15~60重量%のオレフィン系共重合体ゴム (C2) を用いることができる。この (C2) 成分としては、具体的に、例えば、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・ブテン-1共重合体ゴム、エチレン・ヘキセン-1共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ブテン-1共重合体ゴム等の、エチレンと炭素数3~12の α -オレフィンとの共重合体ゴム、および、さらに、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、1, 9-デカジエン等の非共役ジエンを共重合成分として含有するもの等を挙げることができる。中でも、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムが特に好ましい。

エチレン・プロピレン共重合体ゴム、または、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムにおけるプロピレン含量はエチレンとプロピレンの合計量に対して15~60重量%が好ましく、特に20~55重量%であるのが好ましい。

これらのオレフィン系共重合体ゴム (C2) のASTM D1646に準拠したムーニー粘度 ML_{1+1} (100°C) は好ましくは10~500であり、より好ましくは20~400である。

また、沃素価で表される不飽和度は20以下が好ましく、より好ましくは18以下である。

なお、本発明における（C 2）成分としては2種以上のオレフィン系共重合体ゴムを用いても良い。

また、本発明において必要に応じて用いられる（D）成分のゴム用軟化剤は、通常、熱可塑性エラストマーに加工性や柔軟性を付与するために配合されるものであり、本発明においても用いるのが好ましい。

ゴム用軟化剤は、鉱物油系で高沸点の石油留分であり、一般に、芳香族類、ナフテン類、およびパラフィン類の3者の混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数の50%以上を占めるパラフィン系と、ナフテン環の炭素数が全炭素数中の30～40%を占めるナフテン系と、芳香族環の炭素数が全炭素数の30%以上を占める芳香族系とに区分されているが、本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、その数平均分子量は、200～2000、特に300～1600のものが好ましい。

なお、本発明における（D）成分としては、前記のゴム用軟化剤の2種以上を用いてもよい。

本発明における、前記結晶性プロピレン系重合体樹脂（A）、前記エチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体（B）、および、前記オレフィン系共重合体ゴム（C）からなる組成物の各成分の組成比は、（A）成分10～80重量%、（B）成分50～10重量%、および（C）成分50～10重量%であり、（A）成分20～70重量%、（B）成分40～15重量%、および（C）成分40～10重量%であるのが好ましく、（A）成分30～60重量%、（B）成分40～15重量%、および（C）成分35～10重量%であるのが特に好ましい。

（但し、（A）、（B）、および（C）の各成分の総和は100重量%とする。）

前記組成比において、（A）成分が少な過ぎると熱可塑性エラストマーとしての成形性、機械的強度が低下し、多過ぎると熱可塑性エラストマーとしての硬度が高くなりすぎて柔軟な風合いが損なわれれると共に、熱成形性が低下する。ま

た、(B)成分が多過ぎると成形性、耐低温脆性が低下し、また少な過ぎると耐油性の改良効果が認められない。また、(C)成分が多過ぎると成形性が低下すると共に、耐油性の改良効果が低減し、また少な過ぎると耐低温脆性、柔軟性が損なわれる。

本発明において、必要に応じて前記組成物に配合するゴム用軟化剤(D)の配合量は、前記(C)成分100重量部に対して、50~400重量部であり、75~350重量部であるのが好ましく、100~300重量部であるのが特に好ましい。

前記配合量が少な過ぎると組成物としての耐油性の改良効果が不足し、多過ぎるとゴム用軟化剤がブリードアウトするという問題が生じる。

本発明においては、前記組成物を有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより架橋物とする。

ここで、動的に熱処理するとは、ミキシングロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等の混練機を用いて、有機過酸化物の分解温度以上の温度で各成分を熔融状態で混練することであり、通常150~350℃、好ましくは、160~300℃の温度で0.2~30分間、好ましくは0.5~20分の時間行う。

この動的熱処理により組成物中の(B)成分と(C)成分において架橋反応が進行し、組成物は部分架橋物となるが、本発明において、その架橋度は、組成物中の(B)成分と(C)成分との合計量に対して、沸騰キシレンによる10時間のソックスレー抽出後の不溶分として10~99%、さらには15~95%、特に20~90%の範囲が好ましい。架橋度が低いと、熱可塑性エラストマーとしての機械的強度、耐熱性が不十分となり、また高光沢となりすぎる。

なお、ここで、用いられる有機過酸化物としては、脂肪族系、芳香族系のいずれも用いることができ、具体的に、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,

5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等が挙げられる。なお、これらの有機過酸化物は2種以上を用いてもよい。

有機過酸化物の使用量は、前記 (A)、(B)、および (C) の各成分の合計量100重量部に対して、通常0.01~10重量部、特に0.1~5重量部とするのが好ましい。

また、前記有機過酸化物と共に、必要に応じて架橋助剤を併用できる。この架橋助剤としては、具体的に、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のアクリル系またはメタクリル系多官能化合物やジビニルベンゼン、液状ポリブタジエン等が挙げられる。

架橋助剤の使用量は、前記 (A)、(B)、および (C) 成分の合計量の100重量部に対して、通常、10重量部以下、特に0.1~5重量部とするのが好ましい。

また、本発明においては上記熱可塑性エラストマーの希釈剤として必要に応じて (E) 成分のエチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体を配合することができる。かかる (E) 成分としては、前記 (B) 成分の項に記載したエチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体を用いることができる。また、(B) 成分の項に記載した好ましい成分は、この場合においても好ましい成分として挙げることができる。

(E) 成分の配合量は上記熱可塑性エラストマー100重量部に対して10~100重量部であり、10~70重量部であるのが好ましく、10~50重量部

であるのが特に好ましい。当該配合量が多過ぎると柔軟性が損なわれる。

本発明においては、動的熱処理前の組成物の段階で、または組成物を動的熱処理して架橋物とした段階で、前記成分以外の各種樹脂やゴム、ガラス繊維、タルク、炭酸カルシウム、珪藻土、シリカ等の充填剤、耐候安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、スリップ剤等の各種添加剤、カーボンブラック等の顔料等を、必要に応じて配合することができる。

なお、本発明において、前記ゴム用軟化剤（D）の添加は、前記（C）成分に予め配合しておく方法、前記組成物の段階で配合する方法、組成物を動的熱処理して前記架橋物とした段階で配合する方法、いずれの方法も採ることができる。

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例 1～4 および比較例 1～6

（A）成分、（B）成分、（C）成分、および（D）成分として以下に記すものを用い、表 1 に示す組成比で、有機過酸化物として 2，5－ジメチル－2，5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン（化薬アクゾ社製、「カヤヘキサ AD」）を（A）、（B）、および（C）成分の合計量の 100 重量部に対して 0.5 重量部、架橋助剤としてジビニルベンゼン（三共化成工業社製）を同じく 1.0 重量部用いて、ヘンシェルミキサーにて混合した後、二軸押出機（日本製鋼所社製、「TEX 30」）で、200℃、230 rpm で 40 秒間熔融混練してポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを製造した。

実施例 5

上記実施例 3 の熱可塑性エラストマーに（E）成分を表 2 に示す組成比で配合し、同じ二軸押出機で混練して熱可塑性エラストマー組成物を製造した。

（A）成分：結晶化度が 60％、230℃での MFR 0.7 g/10 分のプロピレン単独重合体（PP）

(B) 成分：酢酸ビニル単位含有量28重量%、密度 0.941 g/cm^3 、 190°C でのMFR 6.0 g/10分 、DSC法による融解終了温度 71°C のエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA①)

酢酸ビニル単位含有量11重量%、密度 0.926 g/cm^3 、 190°C でのMFR 3.5 g/10分 、DSC法による融解終了温度 89°C のエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA②)

アクリル酸メチル単位含有量20重量%、密度 0.935 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 6.0 g/10分 、DSC法で測定される融解終了温度が 87°C のエチレン・アクリル酸メチル共重合体(EMA①)、および、

アクリル酸メチル単位含有量53重量%、密度 0.957 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 3.0 g/10分 のエチレン・アクリル酸メチル共重合体(EMA②)

(C) 成分：

(C1) 成分：プロピレン含量70重量%、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C) が70のエチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)

(C2) 成分：プロピレン含量28重量%、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C) 287 (但し、ゴム100重量部に対して75重量部のパラフィン系ゴム用軟化剤配合物の測定値92からの換算値)、沃素価15のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(EPDM)

(D) 成分：数平均分子量746、環分析0%のパラフィン系ゴム用軟化剤(出光興産社製、「ダイアナプロセスオイルPW380」)

(E) 成分：アクリル酸メチル単位含有量20重量%、密度 0.935 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 6.0 g/10分 、DSC法で測定される融解終了温度が 87°C のエチレン・アクリル酸メチル共重合体(EMA①)

得られた熱可塑性エラストマーもしくは熱可塑性エラストマー組成物のペレッ

トを2mm厚に圧縮成形し、JIS K7216に準拠して衝撃による耐低温脆性試験を実施し、 -30°C にて脆性破壊しないものを○、 -30°C にて脆性破壊するものを×として評価した。

また、JIS K6301に準拠して表面硬度(A形)を測定し、さらに、柔軟な風合いを有するものを○、柔軟性が不足するものを×として柔軟性を評価した。

さらに、得られた熱可塑性エラストマーもしくは熱可塑性エラストマー組成物を、コートハンガーTダイおよびフルフライントスクリューを装着したスクリュー径45mm、圧縮比L/D28の押出機(武蔵野機械製)で 220°C でシート状に押し出し、シボ付け用ロール(30°C)と圧着ロール間で、一方の面に平均シボ深さ $100\mu\text{m}$ のエンボス加工を施すと共に、他方の面にポリプロピレン樹脂発泡シート(東レ社製「PPAM25020」)を引き取り速度2m/分で積層した後、さらに、発泡シート表面にポリプロピレンを押し出しラミネートして熱可塑性エラストマー層の厚さ0.35mmの3層積層シートを製造した。

このとき、熱可塑性エラストマーのシート成形性を評価し、延展性がありシート成形性良好なものを○、延展性がない等の理由によりシート成形性不良のものを×として評価した。

さらに、得られた3層積層シートを、赤外線ヒーターにより表面温度が $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ になるように加熱した後、真空成形機(浅野研究所社製)にて下面面積 130cm^2 、上面面積 40cm^2 、高さ5.5cmの四角錐台を有する雄金型にて雄引き真空成形を行い、熱成形品を製造した。

得られた熱成形品について、熱可塑性エラストマー層に破れ箇所が全く認められないものを○、破れ箇所が認められるものを×として熱成形性を評価した。

また、得られた熱成形品の、四角錐台上面のシボ深さを表面粗さ計(東京精密社製「サーフコム570A」)にて測定し、熱成形後の10点平均粗さの熱成形

前の10点平均粗さに対する割合をR_z残率(%)として求め、R_z残率が40%以上のものを○、40%未満のものを×としてシボ形状保持性を評価した。

また、得られた熱成形品の四角錐台上面を切り出し、JIS K6301に準拠してJIS 3号オイルに100℃で22時間浸漬した後、熱可塑性エラストマー層表面にベタツキ、変形等の異常が認められないものを○、ベタツキ、変形等の異常が認められるが軽微なものを△、ベタツキの発生等の異常が顕著に認められるものを×としてその外観変化を評価した。

さらに、得られた熱成形品の四角錐台上面からエラストマー層を剥離し、同様の浸漬試験を行い重量変化率を測定した。

以上の耐低温脆性、硬度、柔軟性、シート成形性、熱成形性、および外観変化と重量増加率による耐油性の評価結果を表1および表2に示した。

表 1

	実 施 例				比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
組成物の組成割合 (A) 成分 (重量%) PP (B) 成分 (重量%) EVA① EVA② EMA① EMA② (C) 成分 (重量%) (C1) 成分 EPM (C2) 成分 EPDM (D) 成分 (重量部) + パラフィン系	44	44	44	44	43	64	46	50	52	30
	22	33		33				50	42	
							34			70
	22	11	11	11	57	36	20			
	12	12	12	12						
	91	110	110	110	75	75	75		953	
熱可塑性エラストマーの物性 耐低温脆性 硬度 柔軟性 シート成形性 熱成形性；延展性 シボ形状保持性 耐油性；外観変化 重量増加率 (%)	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	86	92	92	93	88	96	95	98	87	88
	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	○	○	○	○	×	×	×	—	—	—
	○	○	○	○	×	×	×	—	—	—
	○	○	○	△	×	×	○	—	—	—
	○	○	98	94	110	72	105	—	—	—
	95	97	98	94	110	72	105	—	—	—

* : EPDMに予め配合されている分 (75重量部) とさらに配合した分の合計量

** : 評価できず

表 2

	実施例
	5
熱可塑性エラストマー組成物の組成割合	
実施例3の熱可塑性エラストマー成分（重量部）	100
（E）成分 EMA① （重量部）	25
組成物・成形品の物性	
耐低温脆性	○
硬度	93
柔軟性	○
シート成形性	○
熱成形性；延展性	○
シボ形状保持性	○
耐油性 ； 外観変化	○
重量増加率（%）	105

産業上の利用の可能性

本発明によれば、シート成形性、熱成形性、耐低温脆性等に優れると共に、耐油性に優れ、従って、例えばインストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、天井材シート、ハンドルパッド等の自動車内装部品の表皮材や、椅子用レザーシート、鞆用表皮材等に好適なポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを提供することができる。

請求の範囲

1. 結晶性プロピレン系重合体樹脂 (A) 10～80重量%、エチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体 (B) 50～10重量%、および、プロピレン含量が65～90重量%のプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) 5～100重量%とプロピレン含量が15～60重量%のオレフィン系共重合体ゴム (C2) 95～0重量%とからなる共重合体ゴム (C) 50～10重量% (但し、(A)、(B) および (C) 成分の総和は100重量%とする。) からなる組成物を有機過酸化物の存在下に動的に熱処理した架橋物からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

2. 結晶性プロピレン系重合体樹脂 (A) 10～80重量%、エチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体 (B) 50～10重量%、および、プロピレン含量が65～90重量%のプロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (C1) 5～100重量%とプロピレン含量が15～60重量%のオレフィン系共重合体ゴム (C2) 95～0重量%とからなる共重合体ゴム (C) 50～10重量% (但し、(A)、(B) および (C) 成分の総和は100重量%とする。)、および、ゴム用軟化剤 (D) を上記 (C) 成分100重量部に対して50～400重量部含有する組成物を有機過酸化物の存在下に動的に熱処理した架橋物からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

3. 共重合体 (B) における極性基含有ビニル単量体が、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、およびメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマー。

4. 共重合体 (B) における極性基含有ビニル単量体単位の含有量が、該共重合体中15～60重量%である、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

5. 共重合体（B）における極性基含有ビニル単量体単位の含有量が、該共重合体中15～35重量％である、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

6. 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー100重量部にエチレンと極性基含有ビニル単量体との共重合体（E）を10～100重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08J3/24, C08L23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C08J3/24, C08L23/10-23/16Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 10-120845, A (Mitsui Chemicals, Inc., Toyota Motor Corp., Kyowa Leather Cloth Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12. 05. 98), Claims ; page 6, left column, lines 1 to 30, right column, lines 44 to 49 ; page 8, left column, lines 25 to 41 & WO, 98/17722, A & EP, 872517, A	1-6
X	JP, 5-339436, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), 21 December, 1993 (21. 12. 93), Claims ; page 2, right column, lines 41 to 48 ; page 3, left column, lines 23 to 31, 48 to right column, line 5 ; page 4, left column, lines 22 to 28, right column, lines 37 to 46 (Family: none)	1-6
A	JP, 5-9326, A (Tonen Chemical Corp.), 19 January, 1993 (19. 01. 93), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 1999 (20. 01. 99)Date of mailing of the international search report
2 February, 1999 (02. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-17640, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26. 01. 93), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 9-25368, A (Kureha Elastmer Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28. 01. 97), Claims (Family: none)	1-6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl[°] C 08 J 3 / 24, C 08 L 23 / 16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl[°] C 08 J 3 / 24, C 08 L 23 / 10-23 / 16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 10-120845, A (三菱化学株式会社、トヨタ自動車株式会社、共和レザー株式会社) 12. 5月. 1998 (12. 05. 98) 特許請求の範囲、第6頁左欄第1-30行、同右欄第44-49行、及び、第8頁左欄第25-41行&WO, 98/17722, A&EP, 872517, A	1-6
X	J P, 5-339436, A (日本合成ゴム株式会社、トヨタ自動車株式会社) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93) 特許請求の範囲、第2頁右欄41-48行、第3頁左欄第23-31行、同左欄48行-右欄5行、第4頁左欄第22-28行、及び、同右欄37-46行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 99

国際調査報告の発送日

02.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 友也

4 F

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-9326, A (東燃化学株式会社) 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 5-17640, A (三菱油化株式会社) 26. 1月. 1993 (26. 01. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-25368, A (クレハエラストマー株式会社) 28. 1月. 1997 (28. 01. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6